

Кислородные вакансии – регулятор валентного состояния примесных ионов 3d группы в кристалле танталата калия

А.Г. Бадалян, Д.В. Азамат, А.Д. Криворучко, В.А. Трепаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Активирование кристалла танталата калия, ионами переходных металлов с необходимостью сопровождается встраиванием в него кислородных вакансий, играющих роль компенсаторов заряда. Так как ионы такие, как например, ионы меди, кобальта или никеля могут встраиваться в решетку кристалла, как в двухвалентном состоянии, так и в одновалентном. Причем, если для ионов меди это достаточно очевидно, то для ионов кобальта и никеля это не так. Как правило, переходные ионы встраиваются в кубическую решетку KTaO_3 , замещая ионы тантала.

В настоящей работе методом ЭПР были исследованы центры меди, кобальта и никеля в кристалле танталата калия в зависимости от процедур отжига и закалки кристаллов в окислительной и восстановительной атмосферах. Было показано, что прокали кристалла в различных атмосферах могут изменять валентное состояние примесных ионов, добавляя или отнимая соответствующее число кислородных вакансий. Характерной особенностью примесных центров в кристалле танталата калия является то, что все исследованные центры обладают аксиальной симметрией, причем ось симметрии расположена вдоль ребра куба. Парамагнитными центрами являются ионы, находящиеся в двухвалентном состоянии, но об их переходах в одновалентное состояние и обратно можно судить по изменению амплитуды сигналов ЭПР в результате термических обработок. Наблюдаются два типа парамагнитных центров, которые отличаются расположением и числом кислородных вакансий в ближайшем их окружении. Термическая обработка кристалла может изменить соотношение между концентрациями ионов. Метод ЭПР позволяет фиксировать эти изменения.

На рисунке слева представлен спектр ЭПР ионов Co^{2+} в кристалле KTaO_3 . Показаны спектры двух типов центров Co^{2+} , которые содержат одну или две кислородные вакансии в ближайшем окружении. Спектры описываются спиновым гамильтонианом, содержащими члены Зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. Справа приведена угловая зависимость центров Co^{2+} , типичная для аксиальных центров при вращении вокруг оси $\langle 100 \rangle$ кристалла.

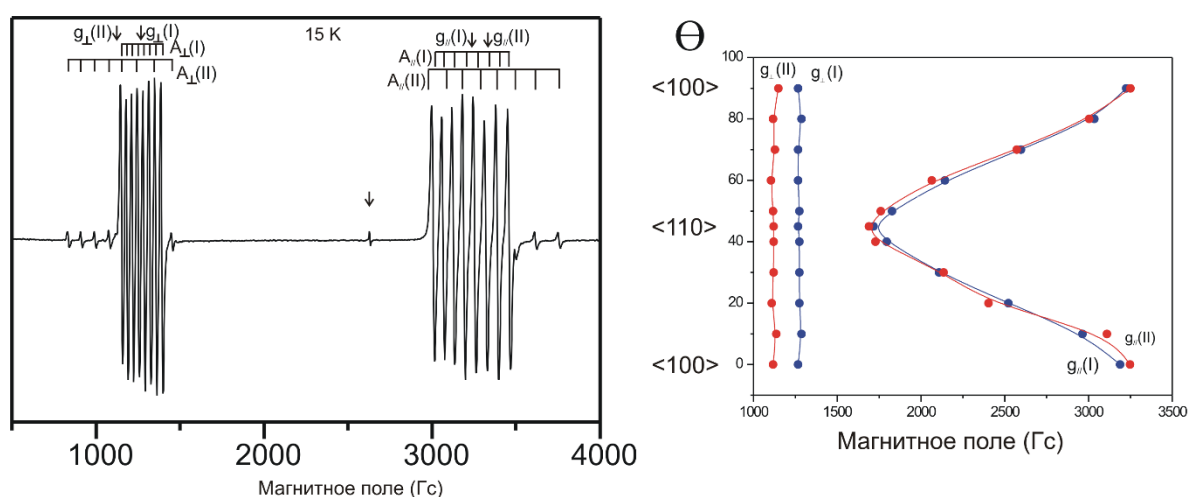


Рисунок 1. Спектр ЭПР Co^{2+} в кристалле KTaO_3 (слева), угловая зависимость (справа).

В результате исследований показана возможность управлять валентным состоянием переходных примесных ионов в кристалле танталата калия.